

# 邻甲基苯甲醛的“槽内式”间接电合成

易清风<sup>a\*</sup> 于站良<sup>b</sup> 范敏<sup>c</sup> 周秀林<sup>a</sup> 刘小平<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>湖南科技大学化学化工学院 湘潭 411201, <sup>b</sup>昆明理工大学材料与冶金工程学院 昆明;

<sup>c</sup>中国船舶重工集团公司第七一八所净化设备工程部 邯郸)

**摘要** 在  $V^{5+}$  离子存在的硫酸溶液中,通过往阴极表面不断通入氧气,一步直接将邻二甲苯氧化为邻甲基苯甲醛。研究了硫酸浓度、电流密度、反应温度、反应时间、 $V^{5+}$  浓度以及表面活性剂 CTAB 等因素对电流效率影响。结果表明,在硫酸浓度为 10 mol/L,CTAB 浓度为 0.001 mol/L,反应温度 60 °C,电流密度为  $1.5 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> 及反应时间为 3 h 的条件下,产生邻甲基苯甲醛的电流效率达 155.2%。电解后的水溶液相循环使用 4 次的电流效率分别为 151.0%、147.1%、150.0% 和 148.6%,保证了整个过程无废液排放,符合绿色化学要求。

**关键词** 邻甲基苯甲醛,氧电还原,氧还电对  $V^{5+}/V^{4+}$ ,邻二甲苯,电解

中图分类号:O621.3;TQ 612.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2005)10-1127-05

邻甲基苯甲醛是合成医药、染料及添加剂等精细化学品的重要中间体。目前,主要的合成方法是邻二甲苯甲酰苯胺法<sup>[1]</sup>,但该方法存在工艺流程长、有多种副产物生成、收率较低以及排放酸性废液等不足。王光信等<sup>[2]</sup>报道了以邻二甲苯为原料,锰盐为媒质,通过“槽外式”间接电氧化合成邻甲基苯甲醛的方法。此法先将低价态的  $Mn^{2+}$  离子电解氧化成高价态  $Mn^{3+}$ ,后者在化学反应器中将邻二甲苯氧化为邻甲基苯甲醛,同时本身被还原成  $Mn^{2+}$ ,再返回至电解槽中氧化再生后循环使用。“槽外式”的化学反应和电化学反应分别在化学反应器和电解槽中进行,电极不会被污染,且可对各个步骤分别进行优化处理,但同时也具有反应步骤增加以及能耗增加等不足。用  $V^{5+}/V^{4+}$ 、 $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  和  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  等氧化还原媒质电对能将甲苯或其取代物氧化为苯甲醛或取代苯甲醛,而结合氧在阴极电还原的“槽内式”则能大大提高反应的电流效率<sup>[3-5]</sup>,在甲苯氧化为苯甲醛、邻硝基甲苯氧化为邻硝基苯甲醛的研究中获得了满意的效果<sup>[6,7]</sup>。本文报道了在  $V^{5+}$  存在下,将  $O_2$  气在阴极的电化学还原过程应用于“槽内式”氧化邻二甲苯为邻甲基苯甲醛的研究结果。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

邻二甲苯、苯、硫酸(98%)、偏钒酸铵、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、碳酸氢钠、亚硫酸氢钠、过氧化氢(30%)、碘、硝酸铅、氟化钠、硝酸铜等均为分析纯试剂;水为去离子水; $O_2$  气(99.5%)。

气相色谱仪(Porapak-Q 填充柱)(上海科创色谱仪器有限公司)及自行组装的电解装置。

### 1.2 实验过程

电解液是有机相和水溶液相的混合体系,其中有机相由 20 mL 邻二甲苯溶于 80 mL 苯所组成,水相为含  $NH_4VO_3$  的 100 mL 硫酸水溶液。阳极为自制的钛基二氧化铅,经过将钛片表面处理为均匀的麻面等一系列步骤后,于一定电流密度和温度下,在硝酸铅、氟化钠和硝酸铜混合溶液中阳极氧化制得钛基二氧化铅电极<sup>[8]</sup>。在电解前将石墨阴极表面用砂纸仔细打磨为玻璃镜面,水洗,丙酮洗,干燥后备用。电解液用磁力搅拌器搅拌,电解在恒电流条件下进行,电解过程中,保证氧有连续不断的小气泡通过阴极表面。装有回流冷凝管的电解槽用恒温水浴控制电解温度。电解开始时电解液为  $V^{5+}$  的黄色溶液,随

着电解的进行,溶液逐渐变为  $V^{4+}$  的深兰绿色<sup>[6]</sup>。电解完成后,混合物在室温下静置、分离出有机相,水相再用少量苯萃取3次,合并有机相,用  $NaHCO_3$  稀溶液洗3次,水洗至中性,用亚硫酸氢钠加成法<sup>[9]</sup>和过氧化氢滴定法<sup>[10]</sup>同时确定邻甲基苯甲醛的含量。水相用少量活性炭处理后循环使用。

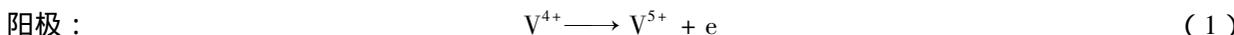
根据下述阳极反应(1)和反应(7),或根据阴极反应(4)和反应(6),邻二甲苯氧化为邻甲基苯甲醛的电流效率  $\eta$  定义为:

$$\eta(\%) = \{nF / (0.25iAt)\} \times 100\%$$

式中  $n$  为电解产物邻甲基苯甲醛的实际摩尔数,  $F$  为 Faraday 常数(96 485 C/mol),  $i$  为电流密度( $A/cm^2$ )  $A$  为电极面积( $cm^2$ )  $t$  为电解时间(s)。

## 2 结果与讨论

在  $V^{5+}$  以及  $O_2$  气电还原过程存在的条件下,甲苯及其取代物选择性氧化生成芳香醛。体系存在的主要反应有<sup>[3-6,11]</sup>:



在该体系中,除了  $V^{5+}$  能选择性氧化苯环上的甲基为  $-CHO$  以外<sup>[12]</sup>,  $H_2O_2$  或氢氧自由基等都是合适的氧化剂。因此,反应体系实际上是一个成对电合成体系,理论电流效率可达 200%。

在  $V^{5+}/V^{4+}$  电对存在下,利用  $O_2$  气在阴极的电还原过程氧化甲苯或取代甲苯为苯甲醛类化合物的研究发现<sup>[6,7]</sup>,电流密度、反应温度、反应时间以及硫酸、 $V^{5+}$  和表面活性剂 CTAB 的浓度等都是影响电解反应电流效率  $\eta$  大小的因素。

### 2.1 硫酸浓度对电流效率的影响

硫酸对电流效率的影响主要体现在以下方面:硫酸浓度影响  $V^{5+}$  的氧化能力,这是因为即使在酸性溶液中,  $V^{5+}$  也是以  $VO_2^+$  离子形式存在的,其氧化性随溶液酸性的增加而增加<sup>[6]</sup>;根据反应式(4),溶液酸度的增加有利于  $H_2O_2$  的形成,从而电流效率也随之增加,但另一方面,反应式(9)和式(10)表明,  $H^+$  浓度增加也有利于  $H_2O_2$  和  $O_2$  还原为  $H_2O$ ,使电流效率降低;反应式(11)表明,溶液酸性增加有利于  $H^+$  在阴极还原为  $H_2$ ,不利于  $O_2$  在阴极的还原。由此可见,选择合适的硫酸浓度有利于邻二甲苯氧化为邻甲基苯甲醛。硫酸浓度对电流效率的影响见图1。图中结果表明,硫酸浓度在 10 mol/L 左右时能获得最大的电流效率。

### 2.2 电流密度对电流效率的影响

电流密度对电流效率的影响见图2。由于体系涉及的反应较多,尤其是副反应比较多,所以选择合适的电流密度有利于目标产物的形成,提高电流效率。例如,从有关电极的标准电极电位值看出,电流密度很低时,阴极反应可能主要是  $V^{5+}$  的还原过程。随着电流密度增加,氧气在阴极还原过程逐渐占主导地位,电流效率也随之增加。然而,图2结果表明,过高的电流密度导致电流效率迅速下降,原因可能是阴极和阳极反应的过电位增加,此时阳极以  $H_2O$  的氧化反应为主,阴极以  $H^+$  离子的还原反应为主;实验发现,电解时的电流密度为  $3.5 \times 10^{-3} A/cm^2$  时,在阳极表面上观察到气泡逸出,停止通氧时也在

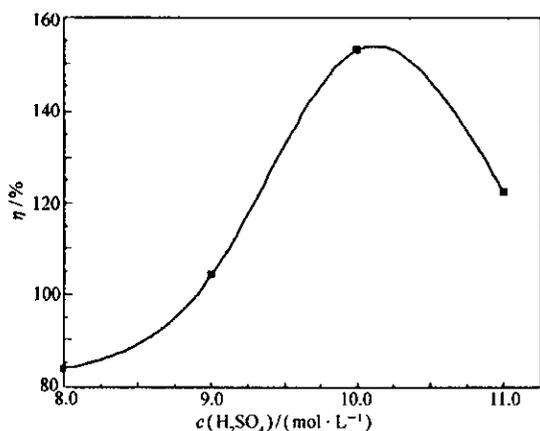


图1 硫酸浓度对电流效率的影响

Fig. 1 Effect of the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration on the current efficiency

$60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3\text{ h}$ ,  $c(\text{V}^{5+})=0.7\text{ mol/L}$ ,  
 $c(\text{CTAB})=0.001\text{ mol/L}$ ,  $i=1.5\times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$

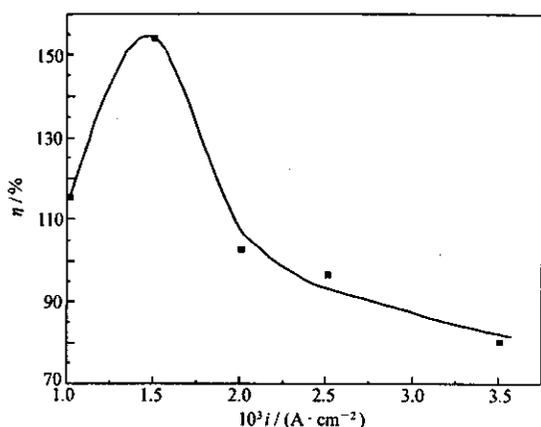


图2 电流密度对电流效率的影响

Fig. 2 Effect of the current density on the current efficiency

$60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3\text{ h}$ ,  $c(\text{V}^{5+})=0.7\text{ mol/L}$ ,  
 $c(\text{CTAB})=0.001\text{ mol/L}$ ,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=10\text{ mol/L}$

阴极上观察到有气体( $\text{H}_2$ )产生,这些现象支持了上述分析。图2表明,在 $i=1.5\times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$ 以及其它合适的条件下,电流效率达155.2%。

### 2.3 电解温度对电流效率的影响

提高电解温度既有利于邻二甲苯氧化到邻甲基苯甲醛的反应,同时也增加了各类副反应的反应速率,此外,反应温度的提高也降低了 $\text{O}_2$ 气在溶液中的溶解度,不利于氧的阴极电还原反应<sup>[5]</sup>。图3为电解温度对电流效率的影响。图中可见,反应温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时的电流效率最大,达155.2%。

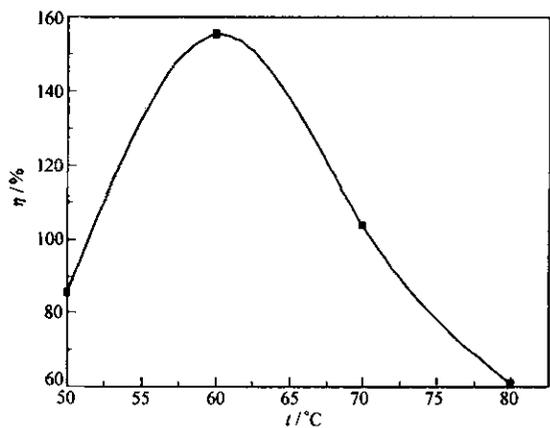


图3 电解温度对电流效率的影响

Fig. 3 Effect of the electrolytic temperature on the current efficiency

$3\text{ h}$ ,  $c(\text{V}^{5+})=0.7\text{ mol/L}$ ,  $c(\text{CTAB})=0.001\text{ mol/L}$ ,  
 $i=1.5\times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$ ,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=10\text{ mol/L}$

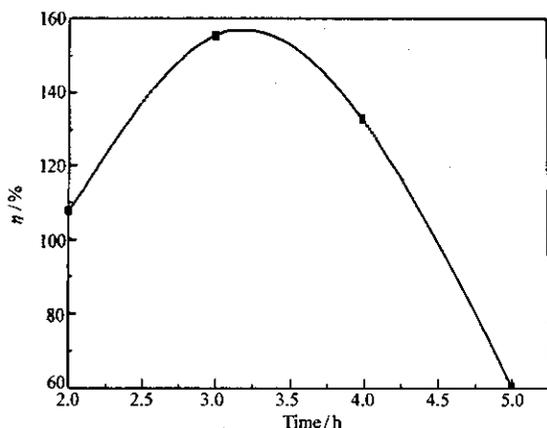


图4 反应时间对电流效率的影响

Fig. 4 Effect of the reaction time on the current efficiency

$60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c(\text{V}^{5+})=0.7\text{ mol/L}$ ,  $c(\text{CTAB})=0.001\text{ mol/L}$ ,  
 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=10\text{ mol/L}$ ,  $i=1.5\times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$

### 2.4 反应时间对电流效率的影响

由于采用恒电流方式电解,因此当反应时间太长时,电极表面的反应物浓度下降,相应的电极反应过电位增加,但由于 $\text{O}_2$ 气在溶液中的浓度并不高,导致阴极反应可能主要以反应(9)~(10)为主,从而使阴极产生 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的电流效率下降;同样在较高的过电位下,阳极反应可能以反应式(2)为主。实验表明,反应时间为3 h时能获得最大的电流效率,结果见图4。

### 2.5 氧化媒质( $\text{V}^{5+}$ )浓度对电流效率的影响

$V^{5+}$ 属于中性氧化剂,它的选择性比较好,能将各类甲基苯类化合物氧化到相应的苯甲醛类物质<sup>[6,12,13]</sup>。1 mol的 $V^{5+}$ 与邻二甲苯完全反应能够生成0.25 mol的邻甲基苯甲醛;此外, $O_2$ 气在阴极电还原产生的 $H_2O_2$ 又通过反应式(5)和式(6)将邻二甲苯氧化成邻甲基苯甲醛,而 $V^{5+}$ 的还原态 $V^{4+}$ 又在阳极上氧化成 $V^{5+}$ 而被再生,从而充分利用了两极上的反应,电流效率大大提高。但 $V^{5+}$ 的浓度过大时,抑制了 $O_2$ 在阴极的还原,而代之以 $V^{5+}$ 的还原反应,降低了电流效率,因此选择合适的 $V^{5+}$ 浓度是很重要的。图5表明, $V^{5+}$ 浓度为0.7 mol/L时能获得最大的电流效率。

## 2.6 相转移催化剂对电流效率的影响

由于反应混合物是一个多相体系,加强反应物在不同相之间的转移有利于目标产物的形成;此外,在阳离子表面活性剂存在下, $O_2$ 的阴极电还原速率显著增加,但非离子型或阴离子型表面活性剂却对 $O_2$ 的阴极电还原过程起阻碍作用<sup>[14]</sup>。根据我们类似的研究结果<sup>[6,7,13]</sup>,选择阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为相转移催化剂。实验表明,在CTAB浓度为0.001 mol/L时即能获得较高的电流效率。

根据上述实验结果,在 $V^{5+}$ 和氧阴极电还原过程存在的条件下,邻二甲苯电化学氧化到邻甲基苯甲醛的最佳反应条件为:硫酸浓度为10 mol/L,反应温度为60℃, $V^{5+}$ 浓度为0.7 mol/L,CTAB浓度为0.001 mol/L,电流密度为 $1.5 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>,反应时间为3 h。

在上述最佳条件下重复实验2次,得到的电流效率分别为151.0%和151.3%。气相色谱分析表明,产物中只检测到邻甲基苯甲醛,未检测到2个甲基同时被氧化的副产物,说明在上述条件下电解氧化邻二甲苯为邻甲基苯甲醛的选择性接近100%,但当电流密度在 $3.5 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>以上或反应时间大于5 h时,体系中检测到少量苯甲酸和苯甲醇类物质。在上述电流效率为151.0%时,邻二甲苯转化为邻甲基苯甲醛的产率为48.3%。

## 2.7 电解液(水溶液相)循环电解

将反应完毕的混合物分离后,往水相中加入少量活性炭,充分搅拌数分钟,过滤分离,所得滤液返回电解槽,在最佳条件下电解,并按相同的过程重复利用水溶液相,循环电解4次,得到的电流效率分别为:151.0%、147.1%、150.0%和148.6%。结果表明,电解液循环使用后,并没有引起电流效率很大的变化,说明水溶液可以循环使用,从而保证了整个过程无废液排放,符合绿色化学要求。

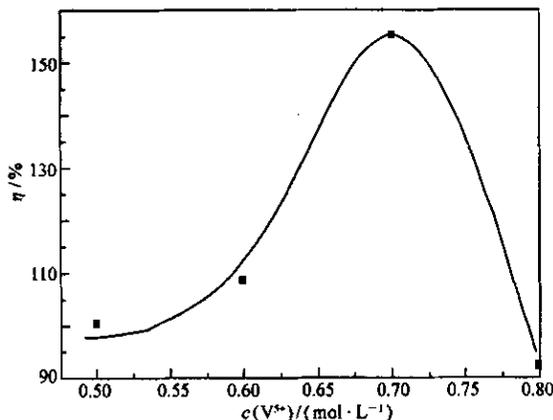


图5  $V^{5+}$ 浓度对电流效率的影响

Fig. 5 Effect of the  $V^{5+}$  concentration on the current efficiency

60℃, 3 h,  $c(H_2SO_4) = 10 \text{ mol/L}$ ,  
 $c(\text{CTAB}) = 0.001 \text{ mol/L}$ ,  $i = 1.5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

## 参 考 文 献

- XU Ke-Xun(徐克勋). The Handbook of Fine Chemical Raw Materials and Intermediates(精细有机化工原料及中间体手册) [M]. Beijing(北京): Chemical Engineering & Industry Press(化学工业出版社), 1997: 155
- WANG Guang-Xin(王光信), ZHOU Zhi-Qiang(周志强), LIU Dao-Jun(刘道军). Fine Chem(精细化工) [J], 1995, 12(5): 48
- Tomat R, Rigo A. J Appl Electrochem [J], 1984, 14: 1
- Jow J J, Lee A C, Chou T C. J Appl Electrochem [J], 1987, 17: 753
- YI Qing-Feng(易清风). Chem Res Appl(化学研究与应用) [J], 2003, 15(5): 595
- Yi Q, Liu X, Zhou X. J Appl Electrochem [J], 2003, 33(4): 273
- ZHOU Xiu-Lin(周秀林), LIN Yuan-Bin(林源斌), YI Qing-Feng(易清风). J Hunan Eng Institute(湖南工程学院学报) [J], 2003, 13(3): 50
- QIAO Qing-Dong(乔庆东), LI Qi(李琪), YU Da-Yong(于大勇), et al. Chin J Appl Chem(应用化学) [J], 2000,

17(5) 555

- 9 ZHANG Zhi-Xian(张志贤), ZHANG Rui-Gao(张瑞镐). Quantitative Analysis of Organic Functional Groups(有机官能团定量分析) [M]. Beijing(北京): Chemical Engineering & Industry Press(化学工业出版社), 1990 293
- 10 WU Miao-Xin(巫淼鑫), ZHANG Bao-Ling(张宝玲). *Chin J Anal Chem*(分析化学) [J], 1995 23(5) 536
- 11 Lee A C, Chou T C. *J Appl Electrochem* [J], 1993 23: 1 259
- 12 YI Qing-Feng(易清风), LIU Xiao-Ping(刘小平), SHI Hong-Wen(史红文). *Chemistry*(化学通报) [J] 2002 65(7): w056
- 13 YI Qing-Feng(易清风), YU Zhan-Liang(于站良), FAN Min(范敏). *Chin J Appl Chem*(应用化学) [J], 2004, 21(7) 692
- 14 Gyenge E L, Oloman C W. *J Appl Electrochem* [J] 2001 31(2) 233

## “ In-Cell ” Indirect Electrosynthesis of *o*-Tolualdehyde from *o*-Xylene

YI Qing-Feng<sup>a</sup>, YU Zhan-Liang<sup>b</sup>, FAN Min<sup>c</sup>, ZHOU Xiu-Lin<sup>a</sup>, LIU Xiao-Ping<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201;

<sup>b</sup>Faculty of Material and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming;

<sup>c</sup>Department of Purification Equipment Engineering, 718 Institute of China Ship Heavy Industry Corporation, Handan)

**Abstract** A new approach to the “ in-cell ” indirect electrosynthesis of *o*-tolualdehyde from *o*-xylene is reported in this paper. In an aqueous sulfuric acid solution containing  $V^{5+}$  ions, *o*-xylene was directly electro-oxidized to *o*-tolualdehyde in an undivided cell where oxygen was continuously bubbled over the cathodic surface. The experimental conditions affecting the current efficiency for the *o*-tolualdehyde production, such as  $H_2SO_4$  concentration, current density, electrolytic temperature, reaction time,  $V^{5+}$  concentration, and surfactant CTAB, were determined. The results show that the maximum current efficiency for *o*-tolualdehyde production was 155.20%. The current efficiency remained ~150% even when the aqueous solution separated from the electrolysis mixture was recycled for four times.

**Keywords** *o*-tolualdehyde, oxygen electroreduction, redox  $V^{5+}/V^{4+}$ , *o*-xylene, electrolysis